

# Stati di Aggregazione della Materia

Per caratterizzare un sistema macroscopico occorre fornire i valori di 4 variabili  
**(variabili di stato)**

**Pressione:** è la forza che agisce sull'unità di superficie

SI →  $pascal (pa) = 1 \text{ newton}/m^2$

Altre unità di misura, ancora utilizzate sono:

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg (a } 0^\circ\text{C)} = 101,325 \text{ pa}$   
 $760 \text{ torr}$



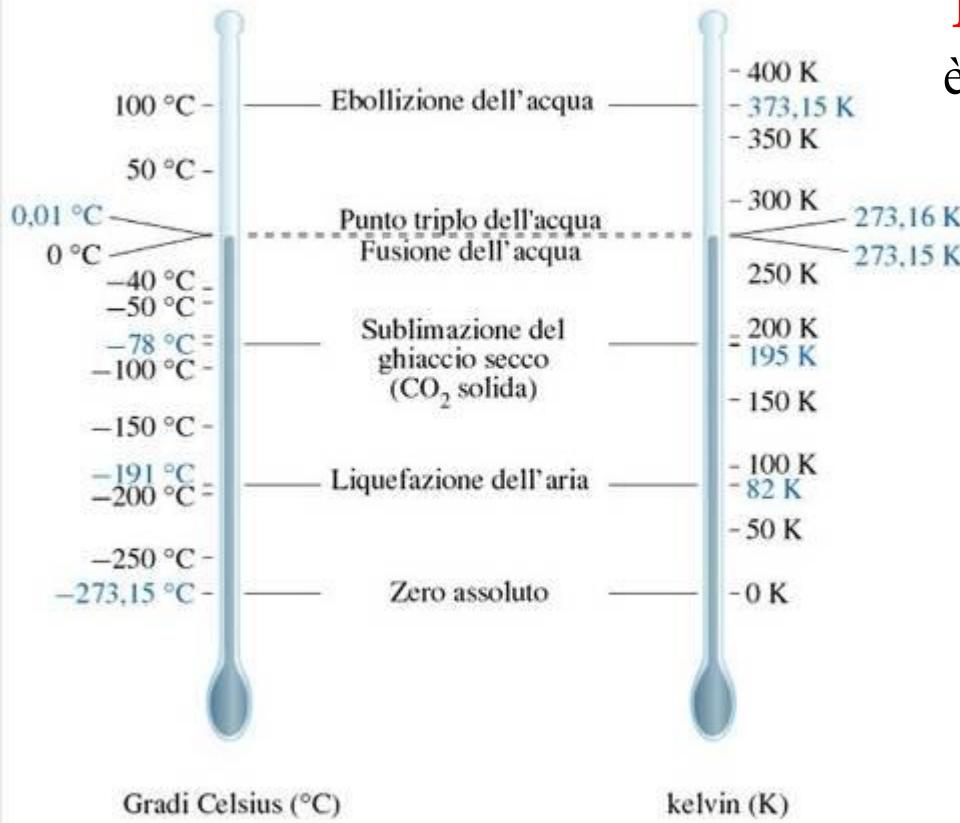
**Volume:** nel SI la sua unità di misura è il  $m^3$ .

In chimica sono regolarmente usati il *litro*

$(1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3)$

ed il *millilitro*

$(1 \text{ ml} = 1 \text{ cc} = 10^{-3} \text{ l} = 10^{-6} \text{ m}^3)$



## Temperatura:

è una misura dell'energia cinetica media,  $\langle E_c \rangle$ , delle particelle costituenti un sistema

$$T \propto \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$$

Nel SI → Kelvin (K - scala assoluta)

Deriva dalla scale centigrada o Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) che divide in 100 parti l'intervallo di Temperatura compreso tra fusione del ghiaccio ed ebollizione dell'acqua ad 1 atm

$$T (\text{K}) = t (\text{°C}) + 273,16$$

---

**Numero di moli:** (n) numero di particelle costituenti il sistema



2,4 kJ/mol  
energia cinetica media a  
T ambiente (25 °C)

#### Distanza internucleare

- Un **gas** si distribuisce uniformemente in tutto il volume che ha a disposizione
- Un **liquido** ha volume proprio, ma assume la forma del recipiente in cui è contenuto
- Un **solido** ha volume e forma propria, e le particelle che lo costituiscono occupano posizioni ben definite nello spazio

# Solidi

*Cristallini*

*Amorfi*

Quarzo

Cloruro di sodio

Saccarosio

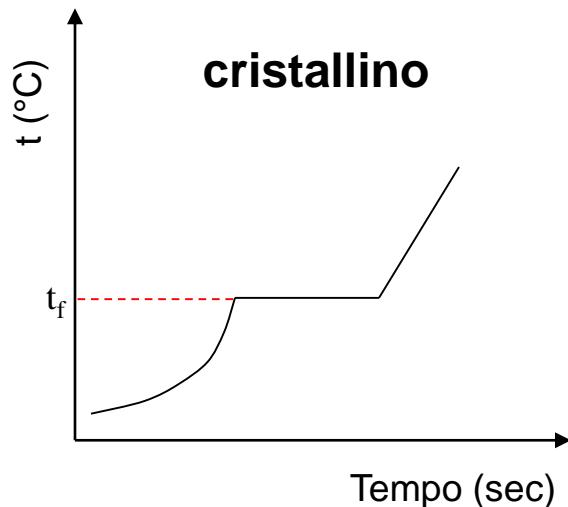
Vetri

In genere con il termine *solido* ci si riferisce allo stato cristallino

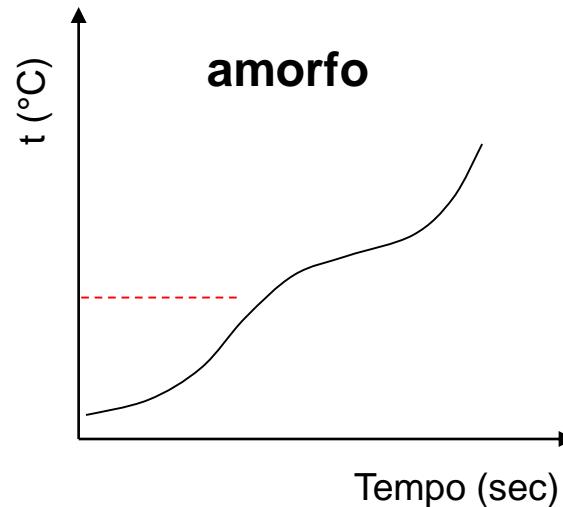
Le proprietà fisiche (es.*conducibilità elettrica* e *termica*, *durezza*, *indice di rifrazione*, etc) per un solido:

*cristallino* →      **anisotrope**  
*amorfo*    →      **isotrope**





Punto di fusione netto  
alla temperatura  $t_f$



Rammolliscono senza presentare  
una netta transizione di fase

## I cristalli:

sono caratterizzati da una *distribuzione ordinata e periodica* della materia che li costituisce (atomi, ioni o molecole)

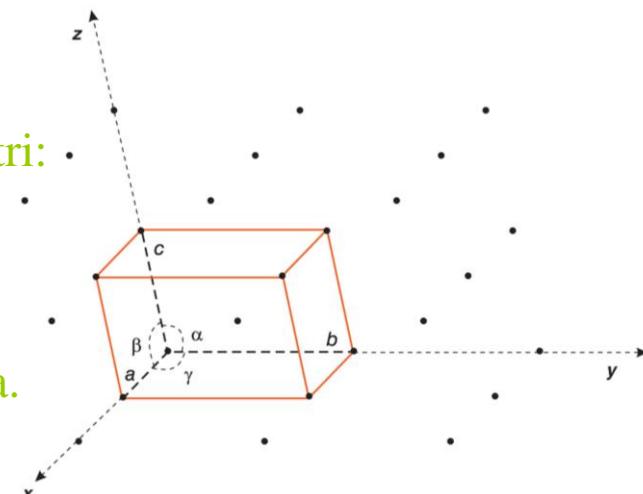
I punti nello spazio che vengono occupati dalla materia definiscono il reticolo cristallino e vengono chiamati *nodi*.

L'unità fondamentale per descrivere una struttura cristallina tridimensionale è la **cella elementare** o **cella unitaria**

Questa è costituita da un parallelepipedo definito da 6 parametri:

- 3 assi di ripetizione o traslazione ( $a, b, c$ );
- 3 angoli formati dagli assi tra di loro ( $\alpha, \beta, \gamma$ )

$a, b, c, \alpha, \beta$  e  $\gamma$  vengono chiamati parametri o costanti di cella.



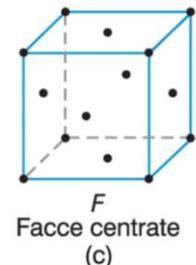
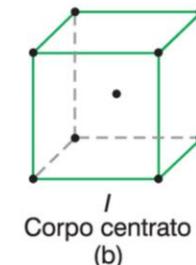
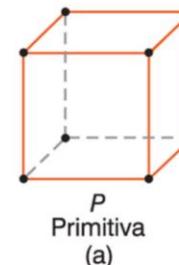
Per un determinato cristallo la scelta della **cella elementare** non è univoca.

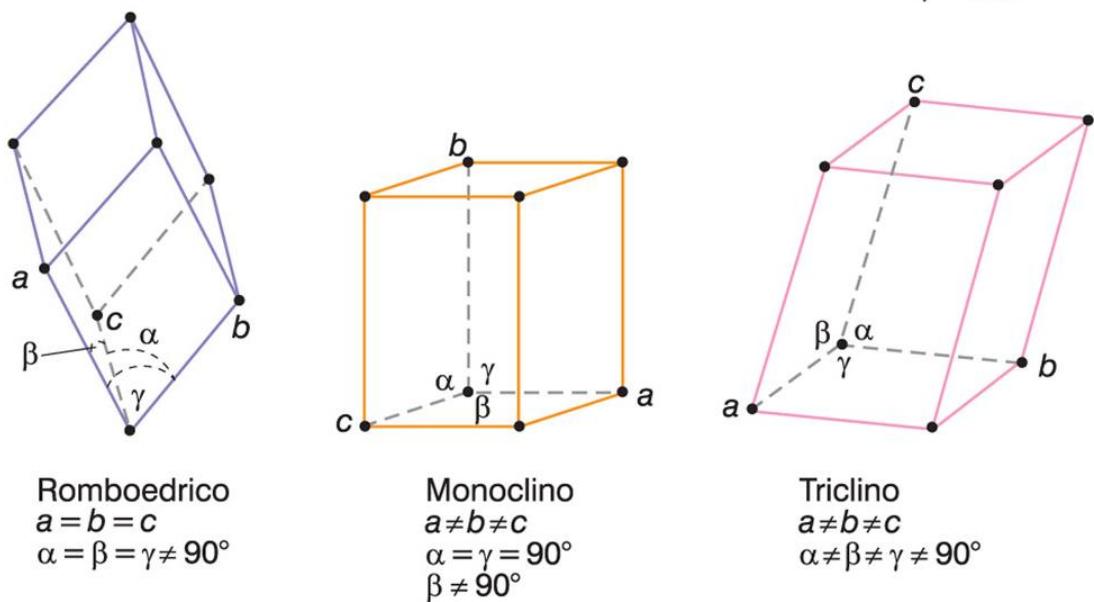
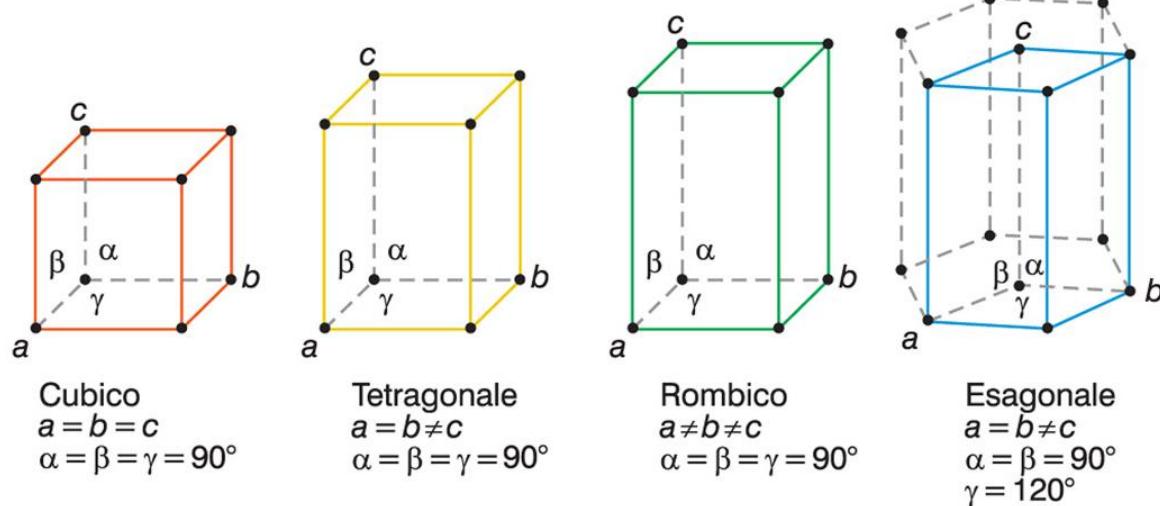
Per convenzione viene scelta la cella che ha il volume minimo ed i parametri angolari ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) con valori più vicino possibile a  $90^\circ$ .

Una **cella elementare** che abbia i nodi solo agli otto vertici è detta **primitiva**, **P**.

Se oltre ai nodi ai vertici ha:

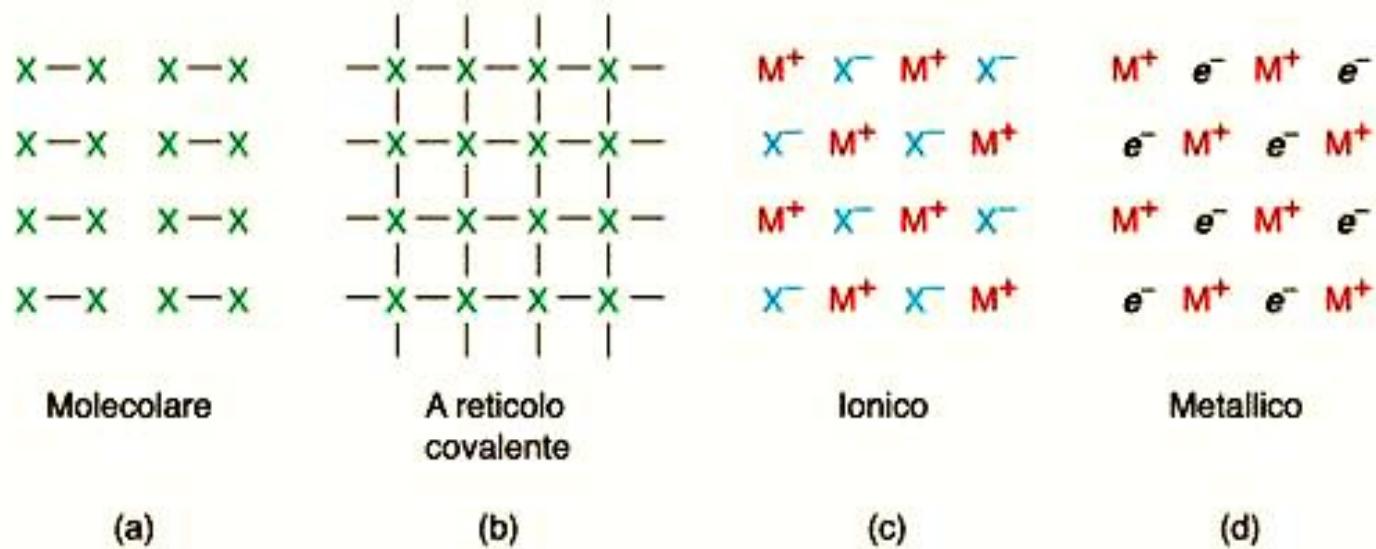
- Un nodo al centro  $\rightarrow$  **corpo centrato**, **I**
- Nodi ai centri delle sei facce  $\rightarrow$  **facce centrata**, **F**





**Figura 7.6** I sette sistemi cristallini e relazioni tra i parametri nelle celle elementari. La cella elementare esagonale primitiva rappresenta un terzo di un prisma a base esagonale che più chiaramente evidenzia la presenza di un asse di ordine 6.

# Tipi di solidi cristallini



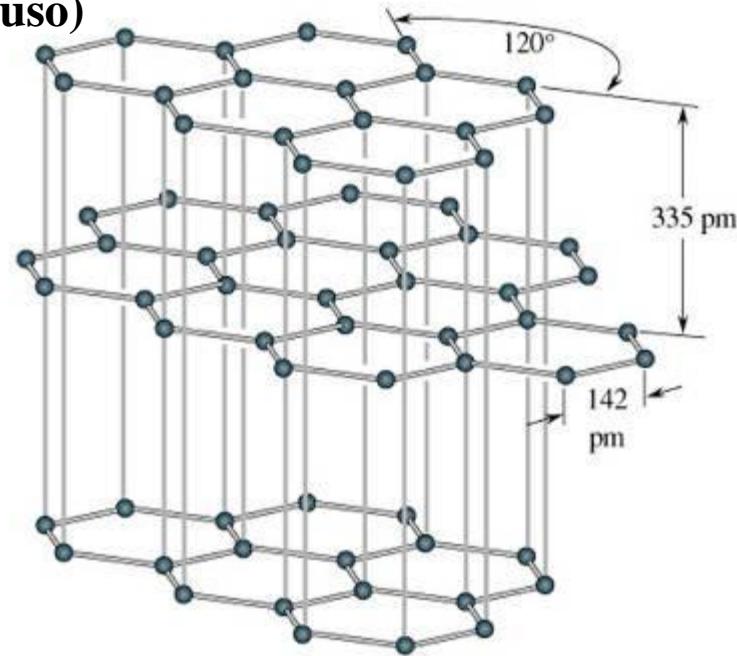
Tipo di solido	Punto di fusione	Proprietà elettrica	Durezza, fragilità
Metallico	Variabile	Conduttore	Durezza variabile Malleabile
Ionico	Da alto a molto alto	Solido non conduttore (conduttore se liquido)	Duro e fragile
Covalente	Molto alto	Solitamente non conduttore	Molto duro
Molecolare	Basso	Non conduttore	Tenero e fragile

# Allotropia:

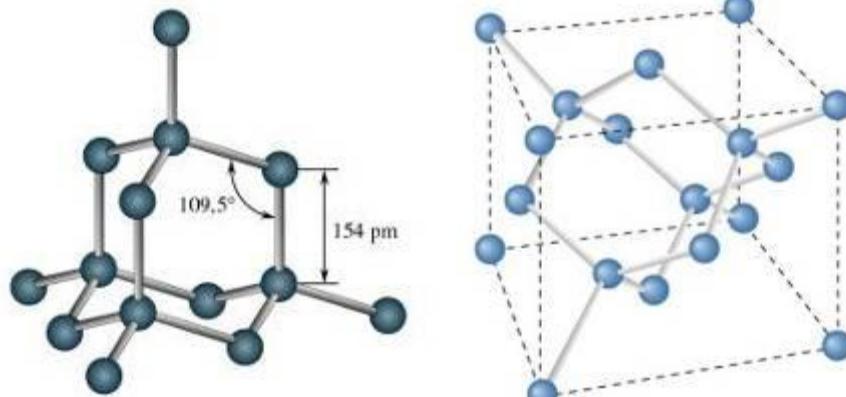
Quando un elemento esiste in forme diverse, che differiscono per il modo in cui gli atomi si legano tra loro e/o numero di atomi per molecola.

Es. **zolfo S<sub>8</sub>** (molecole di 8 atomi di S legati ad anello chiuso)  
**zolfo plastico** (lunghe catene polimeriche)  
**Ossigeno (O<sub>2</sub>) ed Ozono(O<sub>3</sub>)**

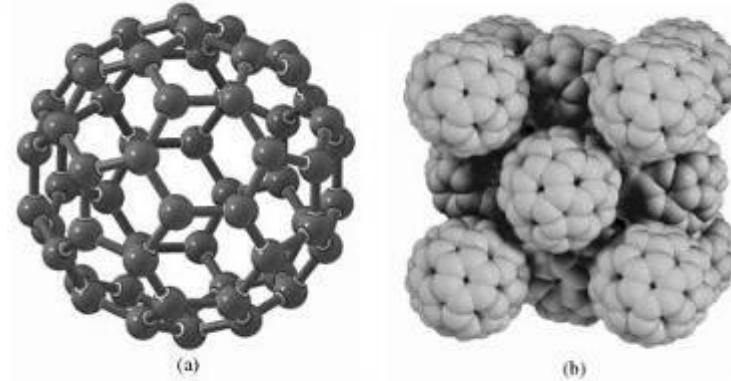
Grafite



Diamante



Fullerene



## **Polimorfismo:**

Quando una stessa specie chimica presenta più forme cristalline

Es.  $S_8$  → monoclino ( $S\alpha$ ) e rombico ( $S\beta$ )

Fe → cubica a corpo centrato ( $Fe\alpha$ ) per  $T < 915$  °C  
cubica a facce centrate ( $Fe\gamma$ ) per  $T > 915$  °C

## **Isomorfismo:**

Sostanze chimicamente diverse che danno cristalli simili.

Es. carbonati di  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  → serie isomorfa con struttura romboedrica

# Proprietà dei GAS

1. hanno bassa viscosità;
2. non hanno forma e volume propri;
3. sono altamente comprimibili;
4. sono completamente miscibili.

Si definisce **gas ideale** o **gas perfetto** un insieme di particelle (molecole o atomi) con le seguenti caratteristiche:

- a) le particelle sono puntiformi;
- b) interazione tra le particelle nulle;
- c) urti elastici tra le particelle.

Il comportamento di un **gas reale** si avvicina a quello **ideale** (o **perfetto**) a basse pressioni ed alte temperature.

I gas che più si avvicinano al **gas ideale** sono H<sub>2</sub> ed He.

# Leggi di Boyle, di Charles, di Gay Lussac

queste mettono in relazione 2 delle 4 variabili tenendo costanti le altre.

**Boyle (1660)**

$$PV = \text{cost}$$

(legge isoterma:  $t = \text{cost}$ )

**Charles (1787)**

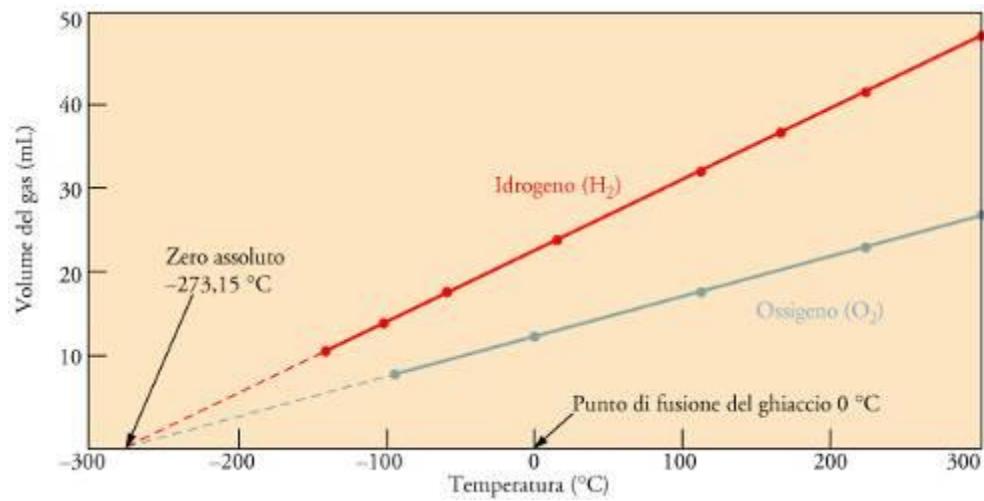
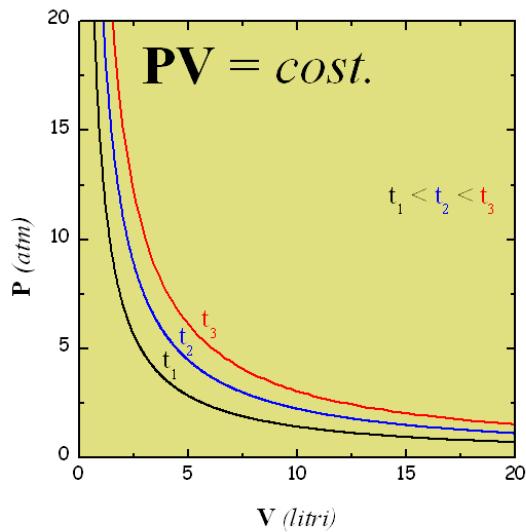
$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isobara:  $P = \text{cost}$ )

**Gay Lussac (1803)**

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isocora:  $V = \text{cost}$ )



$$\text{Dalla quale si trova che } \alpha = \frac{1}{273,15}$$

**Legge di Avogadro:** volumi uguali dello stesso gas o di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono un ugual numero di molecole.

Le precedenti 4 leggi possono essere raggruppate in un'unica legge detta  
‘Equazione di stato del Gas ideale’

$$PV = nRT$$

P = pressione

V = volume

n = numero di moli

T= temperatura assoluta      →      T(K) = t(°C) + 273.15

R = costante universale dei gas

Il valore della costante dei gas R dipende dalle unità utilizzate per la pressione e il volume. Per P e V espressi in *atm* ed in *litri*

$$R = 0.0821 \text{ (atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

# Miscele gassose

*Legge delle pressioni parziali (Dalton)*

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum P_i$$

Pressione che eserciterebbe ogni singolo componente, se alla stessa temperatura, avesse a disposizione tutto il volume.

$$P_A = n_A \frac{RT}{V_{tot}}$$

---

*Legge dei volumi parziali (Amagat)*

$$V_{tot} = V_A + V_B + V_C + \dots = \sum V_i$$

Volume che occuperebbe ogni singolo componente alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

$$V_A = n_A \frac{RT}{P_{tot}}$$

$$\frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{V_A}{V_{tot}} = \frac{n_A}{n_{tot}} = \chi_A \quad \text{frazione molare}$$

$$\begin{aligned} P_A &= \chi_A \frac{P_{tot}}{} \\ V_A &= \chi_A \frac{V_{tot}}{} \end{aligned}$$

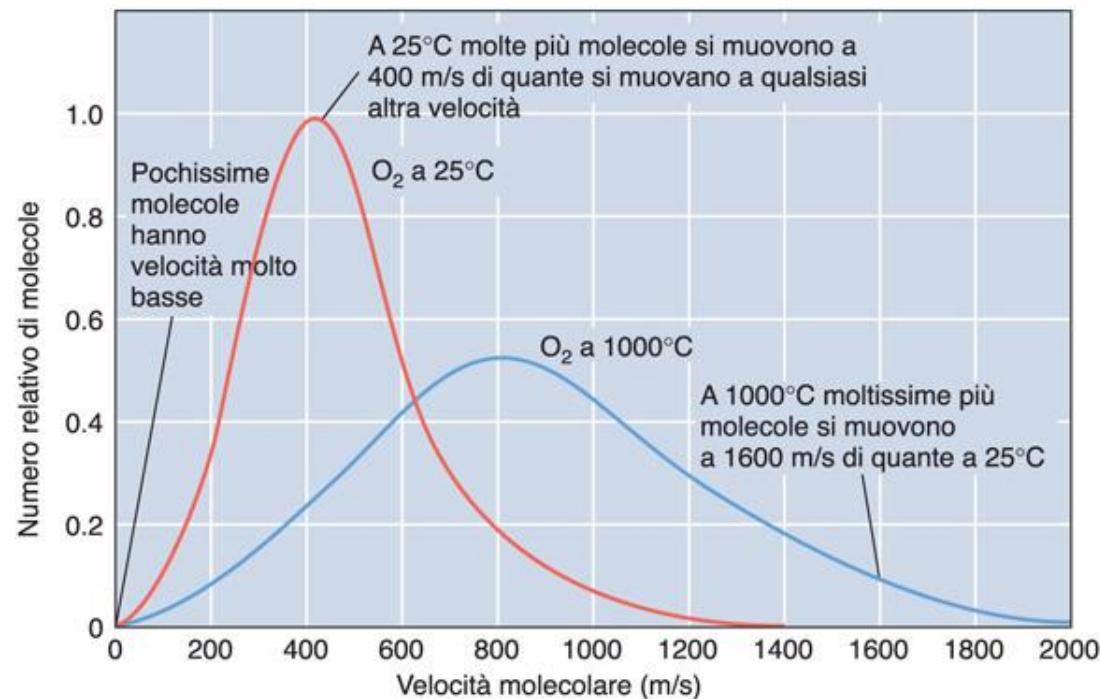
# Teoria Cinetica dei Gas

- a) Il gas è costituito da particelle puntiformi (volume e forze di interazione trascurabili)
- b) Le particelle si muovono con moto rettilineo uniforme; urti elastici tra loro e le pareti  $\rightarrow$  pressione
- c) Le particelle trasformano l'energia termica in energia cinetica  $\rightarrow T \propto \frac{1}{2}mv^2$

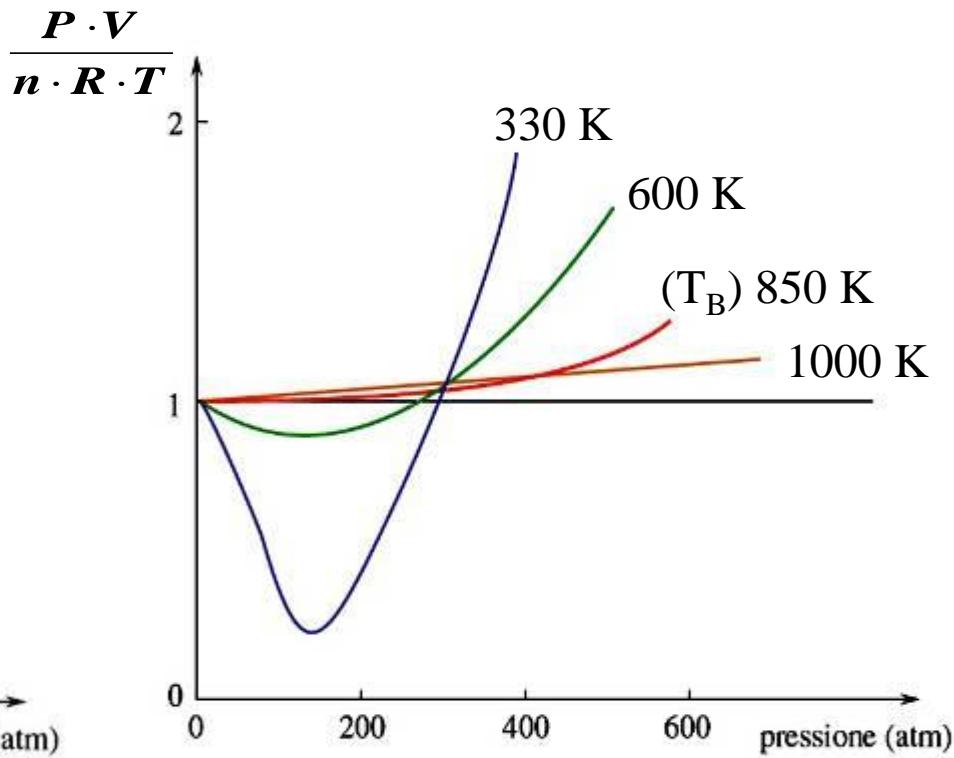
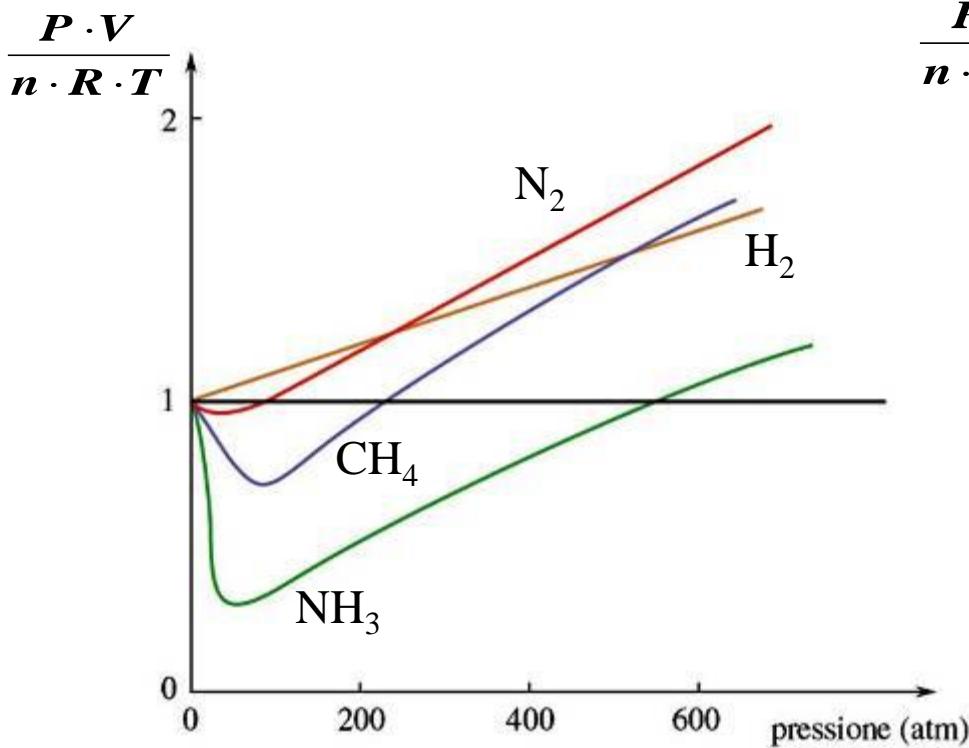
Es. Per  $V = \text{cost}$  e  $T_2 > T_1 \rightarrow v_2 > v_1 \rightarrow$  a  $T_2$  urti più forti sulle pareti  $\rightarrow$  maggiore pressione

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2$$

Distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell



# Gas Reali



Andamento del *fattore di comprimibilità*,  $\frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$  in funzione di  $P$

$T_B$ : *temperatura di Boyle*; la curva è tangente al valore (ideale) 1, ed il gas si comporta idealmente per un ampio intervallo di  $P$

# *Equazione di van der Waals*

Applicabile in un intervallo di temperatura più ampio.

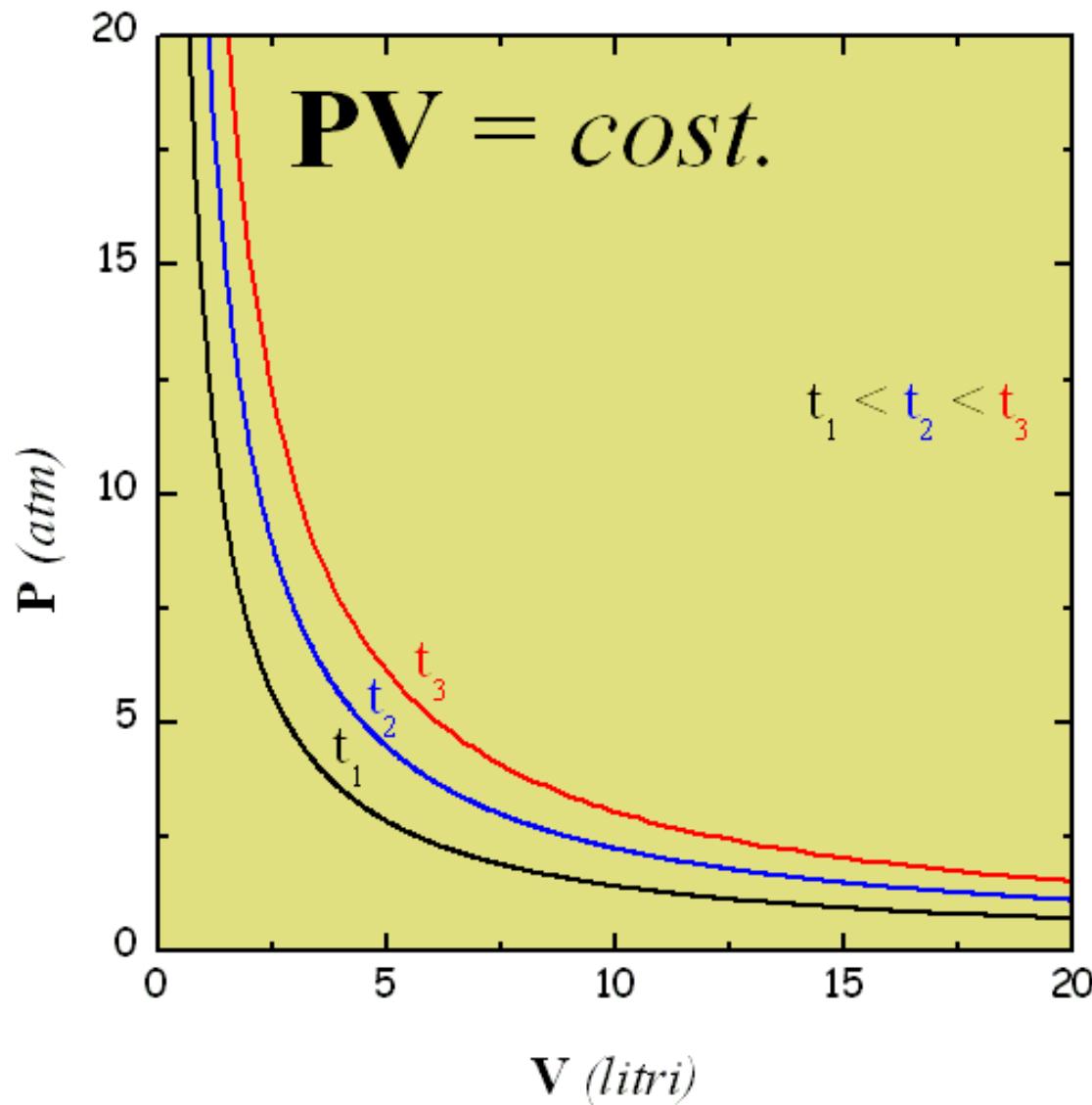
$$(P + n^2 \cdot a/V^2) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

$n^2 \cdot a/V^2 \rightarrow$  pressione interna o pressione di coesione

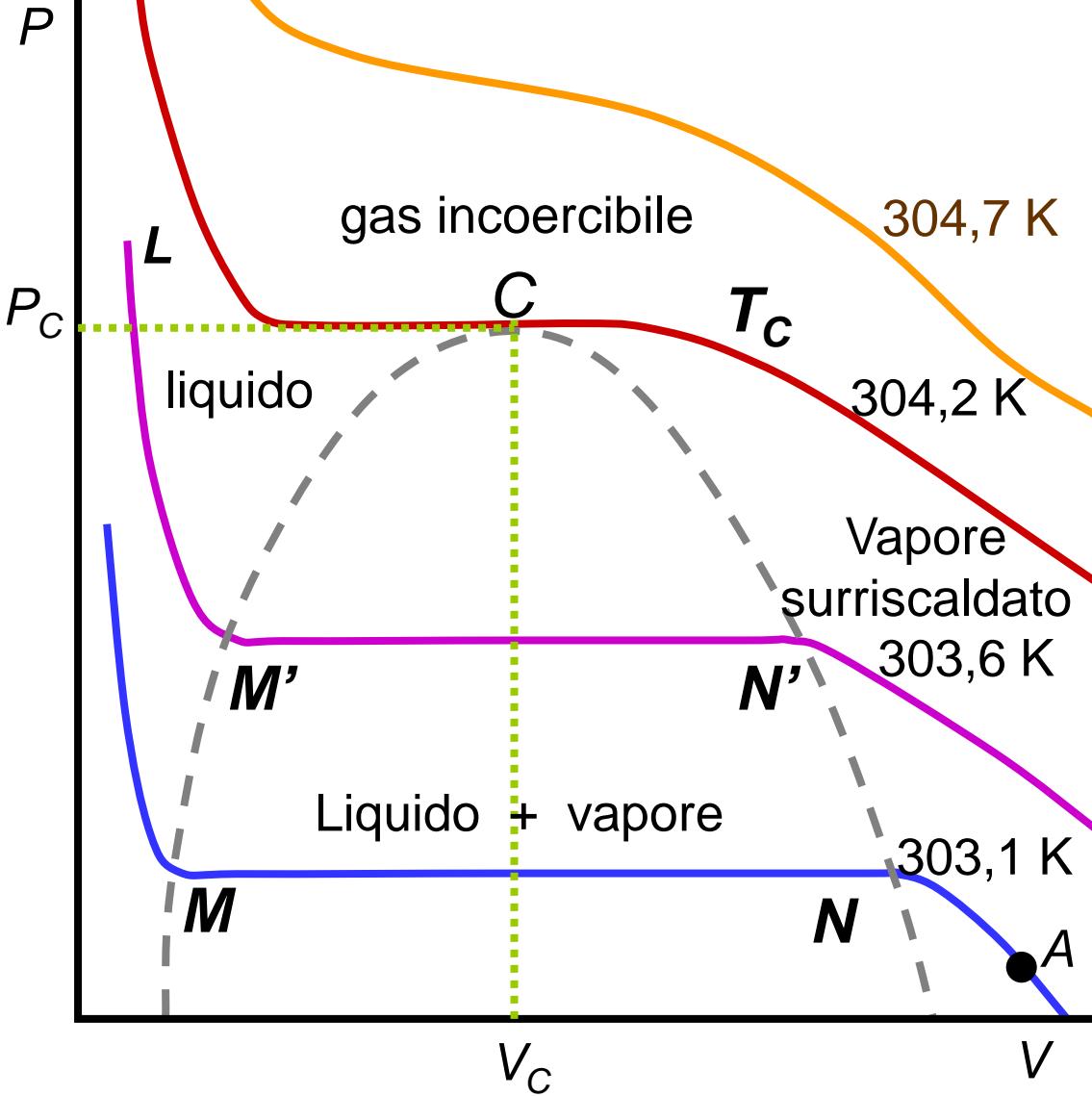
$n \cdot b \rightarrow$  covolume

$a$  e  $b$  si determinano sperimentalmente e variano da gas a gas

## Liquefazione dei gas



Isoterme per CO<sub>2</sub> in vicinanza  
di quella critica

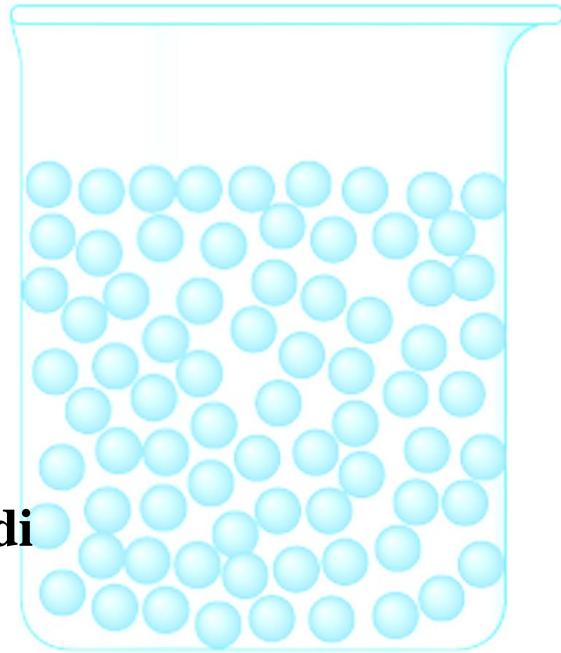


Temperatura e Pressione  
critica di alcuni gas

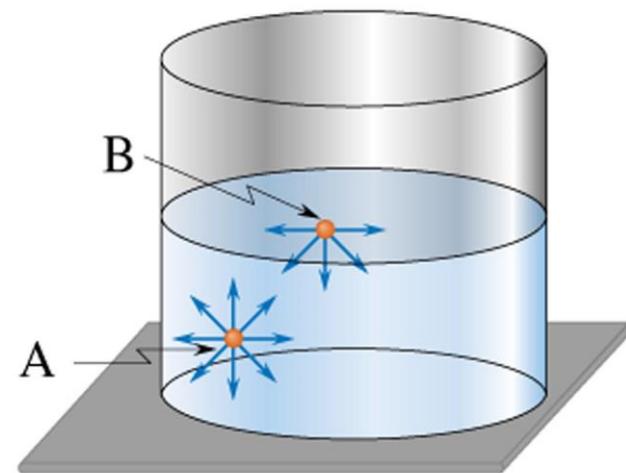
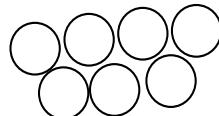
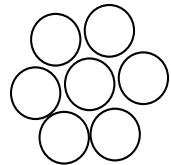
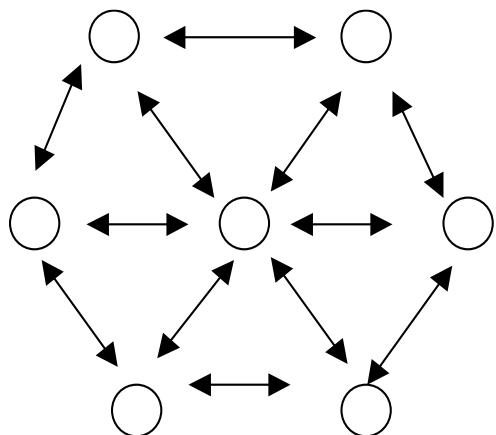
Gas	$T_C$ (°C)	$P_C$ (atm)
He	-268	2,3
H <sub>2</sub>	-240	12,8
N <sub>2</sub>	-147	33,5
O <sub>2</sub>	-119	49,7
CH <sub>4</sub>	-82,8	45,6
CO <sub>2</sub>	31	72,8
NH <sub>3</sub>	132,6	111,5
H <sub>2</sub> O	374	217,7

# *Proprietà dei liquidi*

- ➡ **Hanno volume proprio**
- ➡ **Ordine a corto raggio e disordine a lungo raggio**
- ➡ **Densità leggermente minore dei corrispondenti solidi**
- ➡ **Sono poco comprimibili**
- ➡ **Si espandono all'aumentare di T**
- ➡ **Diffondono l'uno nell'altro (quando hanno energia di coesione confrontabile)**
- ➡ **Sono isotropi**
- ➡ **Viscosità dipende dalla massa e dalla forma molecolare**



➡ Tendono ad avere la minima superficie possibile



Definizione: *La tensione superficiale è il lavoro che occorre spendere per aumentare la superficie di una unità.*

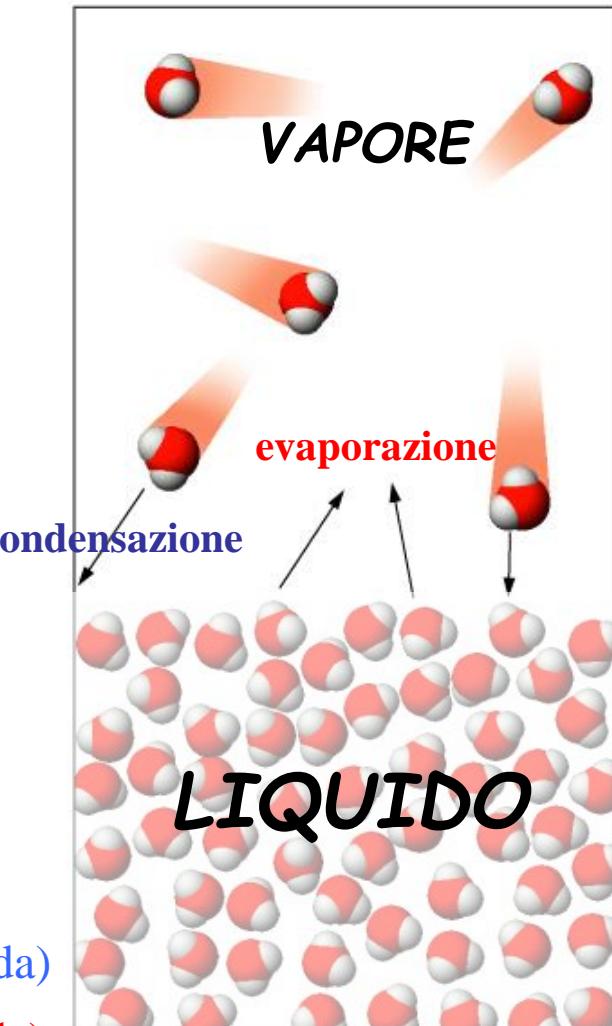
➡ Bagnano la superficie con cui vengono a contatto solo se si spargono su di essa sotto forma di film sottile



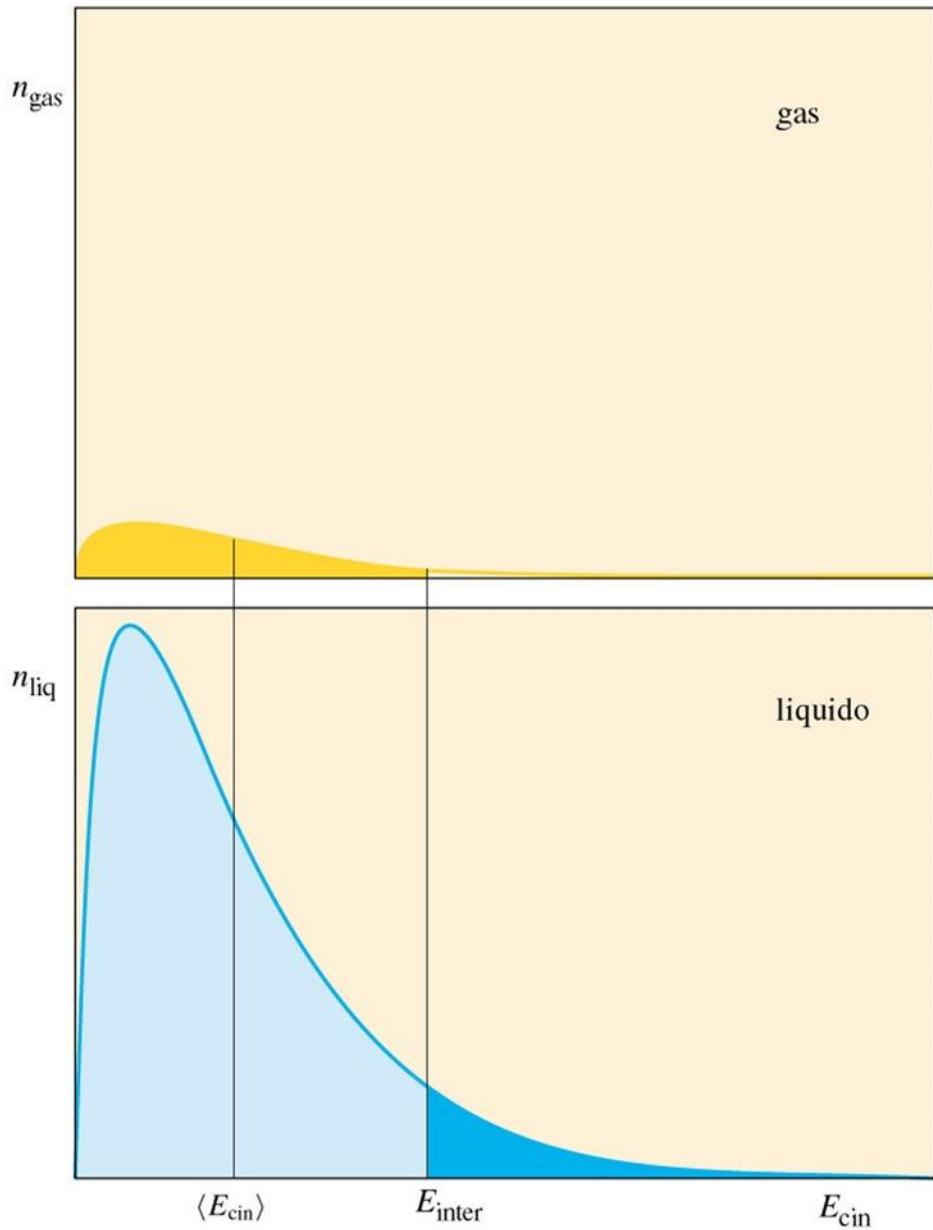
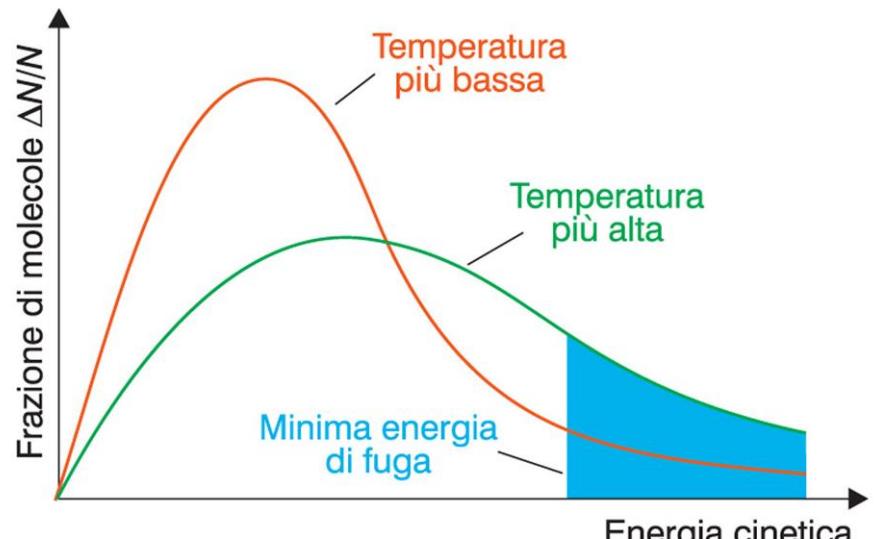
# Evaporazione

*Entalpia molare di evaporazione (o di vaporizzazione):  $\Delta H_{\text{vap}}$ , energia che occorre fornire a una mole di liquido perché evapori a temperatura costante.*

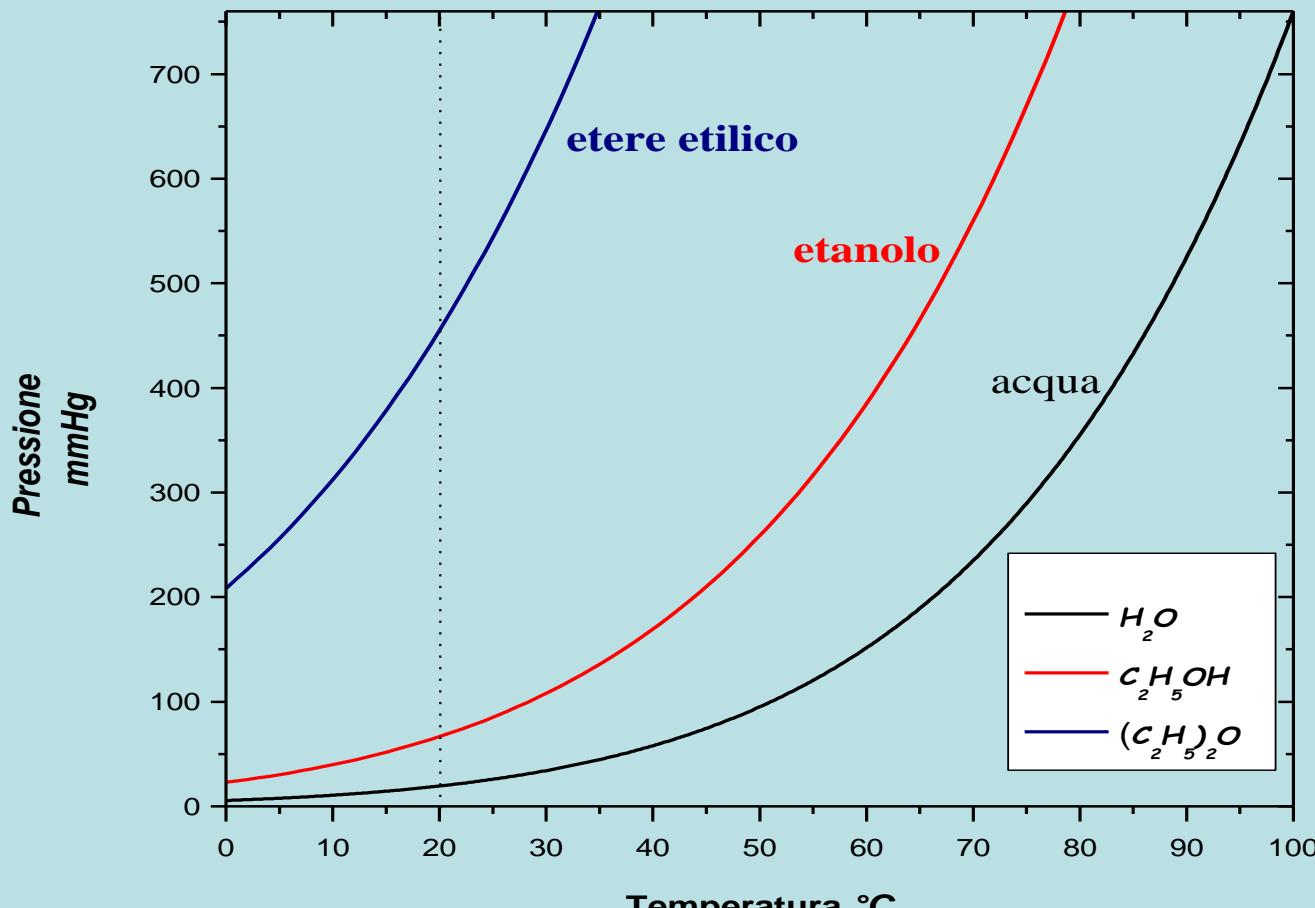
	$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Acqua, H <sub>2</sub> O	41,67
Alcol etilico, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	35,58
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30,75
Tetracloruro di carbonio, CCl <sub>4</sub>	30,00
Cloroformio, CHCl <sub>3</sub>	29,37
Etere etilico, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25,98



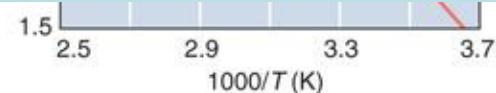
Liquido → vapore      *evaporazione (si raffredda)*  
Vapore → liquido      *condensazione (si riscalda)*



In un recipiente chiuso si instaura un equilibrio tra particelle



(a)



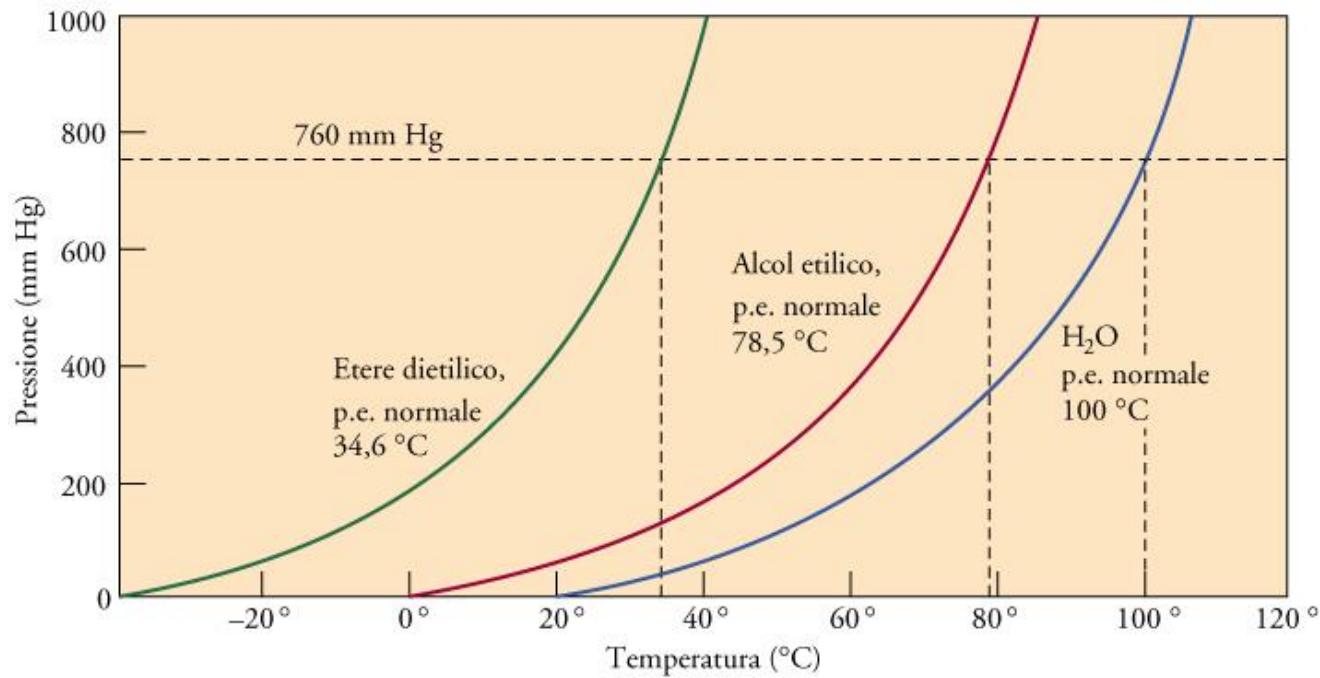
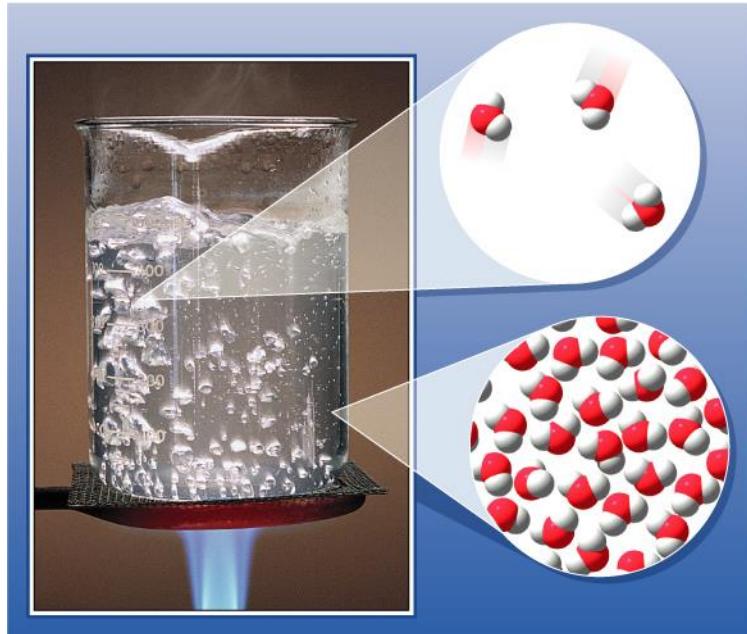
(b)

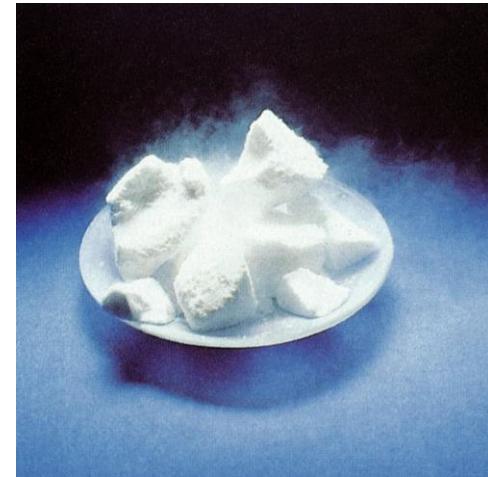
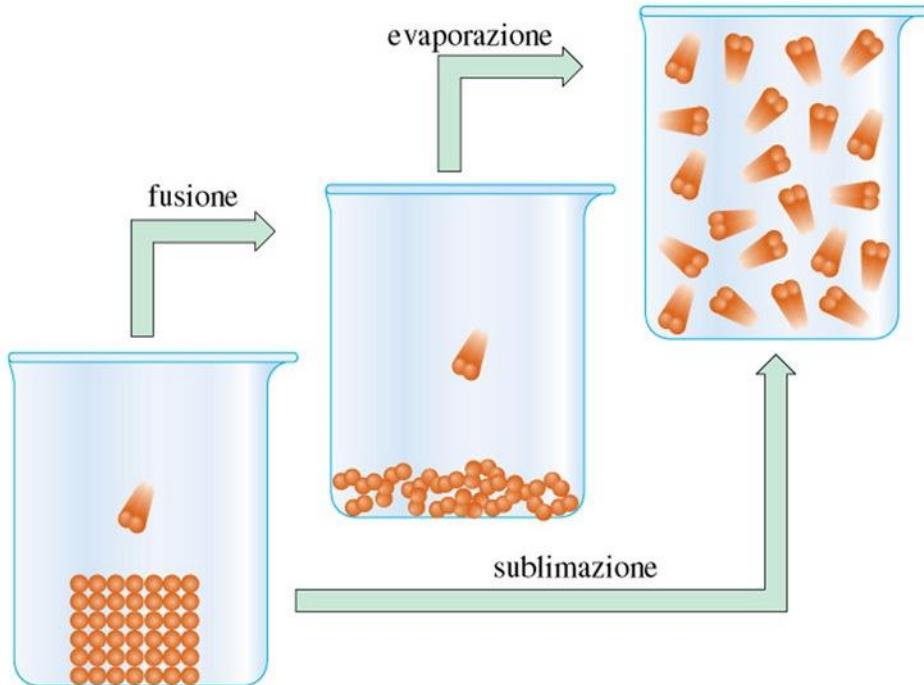


(b)

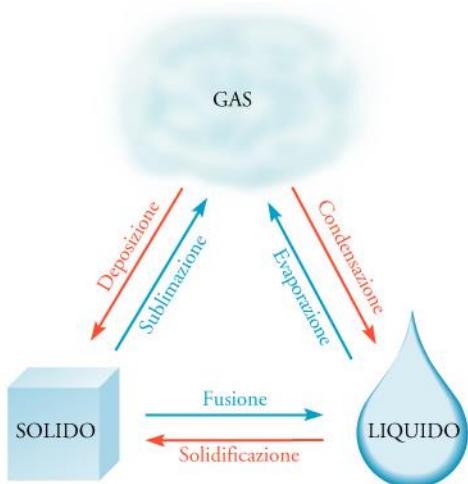
$\Delta H_{vap} / RT$

# Ebolizione





$$P = C e^{-(\Delta H_{sub} / RT)}$$



**$\Delta H_{sub}$  = entalpia molare di sublimazione**

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

